ÜBER GESCHWEFELTE ARSENMOLYBDÄNATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

EINGEREICHT DEN 23. APRIL 1897

VON

KARL SOMMER
AUS LANGENKANDEL.

LEIPZIG,
METZGER & WITTIG.
1897.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Untersuchung jeder Zeit entgegenbrachte, sowie Herrn Dr. R. F. Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Arsensäure und Molybdänsäure, die Komponenten der von Pufahl,[1] Gibbs[2] und namentlich von Friedheim[3] und seinen Schülern untersuchten Arsenmolybdänsäureverbindungen bilden bekanntlich auch Salze, in welchen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt ist. Es erschien möglich, dafs auch diese Salze, bezw. die ihnen zu Grunde liegenden sulfurierten Säuren zu solchen komplexen, nach Friedheim „kondensierten", Verbindungen zusammen zu treten vermögen, und es seien im folgenden die Ergebnisse einer diesbezüglichen Untersuchung mitgeteilt.

Schon W. Gibbs[4] hat sich, wie aus einer kurzen Notiz hervorgeht, welche sich am Schlufs einer Mitteilung von ihm über verschiedene komplexe Salze (Auropyrophosphormolybdänate, Molybdicowolframate, Tellurosowolframate, Phosphorwolframate) findet, mit dieser Frage beschäftigt; er schreibt: „Experiments to determine the relations of WS_4K_2, MoS_4K_2 and $WO_2S_2K_2$ to phosphates and arsenates have not led to definite results, though there seemed to be a relation of some kind." Gibbs gelangte demnach nicht zu einem klaren Ergebnis. Weitere Angaben über derartige sulfurierte, komplexe Salze konnten in der Litteratur nicht gefunden werden.

Für die Darstellung und Auffassung der hier in Frage kommenden Verbindungen, soweit es sich um sauerstoffhaltige Körper

---

[1] Inaug.-Dissertation (Leipzig 1885).

[2] *Amer. Chem. Journ.* (1882) **3**, 406.

[3] Friedheim und Mach, *Zeitschr. anorg. Chem.* (1892) **2**, 314; daselbst, sowie in *Gmelin-Kraut* [2] **2**, 702 findet sich auch die ältere Litteratur. — Friedheim und Meschoirer, *Zeitschr. anorg. Chem.* (1894) **6**, 27.

[4] *Amer. Chem. Journ.* (1894/95) **17**, 184.

handelt, hat FRIEDHEIM[1] in mehreren Arbeiten ein System ausgebildet, welches sich auch bei der vorliegenden Untersuchung über Sulfosalze häufig als brauchbar erwiesen hat.

Es wurde zunächst die Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Lösungen von Sulfarsenaten und die von Arsenpentasulfid auf solche von Sulfomolybdänaten, und dann diejenige von Molybdäntrisulfid auf Sulfoxyarsenate und von Arsenpentasulfid auf Sulfoxymolybdänate untersucht.

Als Ausgangsmaterialien dienten Kalium- und Natriumsulfarsenat, dargestellt durch Sättigen von Kalium-, bezw. Natriumarsenatlösung mit Schwefelwasserstoff, und daraus gefälltem Arsenpentasulfid. Einige Schwierigkeiten bereitete die Darstellung gröfserer Mengen reinen Molybdäntrisulfids. Das auf die gewöhnliche Weise durch Fällen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten, stark alkalischen Lösung von Ammoniummolybdänat mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Sulfid enthielt teils zu viel, teils zu wenig Schwefel, letzteres, da die bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Molybdänate zuerst entstehenden Sulfoxymolybdänate auch bei langem Einleiten des Gases nur unvollständig sulfuriert werden. Es war daher nötig, ein Sulfomolybdänat zunächst in reinem Zustand darzustellen und erst dieses auf Sulfid weiter zu verarbeiten. Es eignet sich hierzu besonders das Ammoniumsalz, welches nach der von KRÜSS[2] angegebenen Methode leicht in beliebiger Menge erhalten werden kann. Auch zeigte es sich, dafs in der Mutterlauge vom auskrystallisierten Ammoniumsulfomolybdänat eine weitere Menge Ammoniummolybdänat gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als schön krystallisiertes Ammoniumsulfomolybdänat ausgefällt werden kann. Aus der Lösung des Ammoniumsulfomolybdänates wurde dann durch verdünnte Schwefelsäure reines Molybdäntrisulfid gefällt.

I. Völlig geschwefelte Salze.

Verbindung $As_2S_5.2MoS_3.2Na_2S.14H_2O$, wahrscheinlich **Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat,**[3] $As_2S_7(MoS_3)_2Na_4.14H_2O$.

1 Mol. Molybdäntrisulfid löst sich in 1 Mol. Natriumsulfarsenat beim Erwärmen im Wasserbade zu einer klaren, dunkelroten Flüssig-

---

[1] Es seien davon aufser den oben angeführten noch folgende erwähnt: Phosphormolybdänsäureverbindungen, *Zeitschr. anorg. Chem.* (1893) **4**, 273. — Wolframvanadinsäureverbindungen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, 1531; *Zeitschr. anorg. Chem.* (1894) **6**, 11. — Verbindungen von Phosphaten und Arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und von Nitraten mit Sulfaten, *Zeitschr. anorg. Chem.* (1894) **6**, 273.

[2] *Ann. Chem. Pharm.* (1884) **225**, 29.

[3] Der Übersichtlichkeit und Handlichkeit wegen wird im folgenden stets diese Bezeichnung für dieses Salz gebraucht. Auch bei den weiterhin beschriebenen Verbindungen wurde aus demselben Grunde im Text häufig eine analoge Bezeichnung benutzt.

keit auf. Konzentriert man diese, so scheidet sich zunächst annähernd die Hälfte des angewandten Natriumsulfarsenats unverändert wieder aus, und erst aus der sehr stark eingedampften Mutterlauge krystallisiert das obige Salz aus; aber es läfst sich auf diese Weise nur schwierig rein darstellen. Die Bildung eines anderen Salzes, etwa eines Orthosulfarsenats, in welches sich 1 Mol. Molybdäntrisulfid eingeschoben hätte, wurde hierbei nicht beobachtet.

Trägt man in eine Lösung von 1 Mol. Natriumsulfarsenat bei Wasserbadtemperatur nach und nach mehr als 1 Mol. sehr fein gepulvertes Molybdäntrisulfid ein, so lösen sich etwa $1^1/_2$ Mol. ziemlich leicht; allmählich fällt aber eine nicht unbedeutende Menge eines bräunlichen Niederschlages aus. Das nunmehr zugesetzte Molybdäntrisulfid löst sich nur schwierig, und 2 Mol. können auch durch längeres Kochen nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Von dem ungelöst bleibenden Molybdäntrisulfid und dem gebildeten Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat sehr stark konzentriert, worauf sich nach einiger Zeit feine dunkelrote Nadeln von Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat abscheiden, die aber mit amorphem, rotbraunem Pulver vermengt sind. Dieses Pulver ist unlöslich in Wasser, löst sich aber reichlich in einer Lösung des Sulfarsensulfomolybdänats, und es war schwierig, dieses ganz davon zu befreien. Am besten gelang dies durch Übergiefsen des bei 100° getrockneten, fein zerriebenen Salzes mit einer gröfseren Menge eiskalten Wassers; dabei bleibt der amorphe Körper gröfstenteils ungelöst zurück, während das Salz in Lösung geht. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man das Salz rein.

Auch beim Kochen einer Lösung von Natriumpyrosulfarsenat (1 Mol.) mit Molybdäntrisulfid (2 Mol.) bildet sich das Salz; da sich aber während des Kochens eine grofse Menge von Nebenprodukten ausscheidet, erhält man auf diese Weise nur eine kleine Menge davon.

Am leichtesten läfst sich das Salz folgendermafsen darstellen: Man fügt zur Lösung von 1 Mol. Molybdäntrisulfid in 1 Mol. Natriumsulfarsenat 1 Mol. Salicylsäure; dabei entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein geringer Niederschlag, von welchem abfiltriert wird. Man versetzt nun die Lösung so lange mit Alkohol, als ein Niederschlag entsteht, saugt von diesem die Flüssigkeit ab, löst ihn in heifsem Wasser und verdunstet zur Krystallisation. Das sich ausscheidende Salz ist fast rein und braucht nur einmal umkrystallisiert zu werden.

Analysen.

Die Sulfarsensulfomolybdänate wurden im allgemeinen auf folgende Weise analysiert:

Zur Bestimmung des Arsens und Molybdäns wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure oxydiert, die Arsensäure als Ammoniummagnesiumarsenat gefällt, dieses in verdünnter Salzsäure gelöst, aus der mit viel konz. Salzsäure versetzten Lösung nach dem Neher'schen[1] Verfahren das Arsen mit Schwefelwasserstoff als Pentasulfid in der Kälte gefällt und dieses auf dem Goochtiegel gewogen. Das Filtrat vom Ammoniummagnesiumarsenat wurde zur Vertreibung des Ammoniaks eingedampft, mit Schwefelsäure die gesamte Salpetersäure vertrieben, die Molybdänsäure nach dem Verfahren von F. A. Gooch und Charlotte Fairbanks[2] in salzsaurer Lösung mit Jodwasserstoff reduziert und mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und arseniger Säure volumetrisch bestimmt. Anfangs war nach einer von Friedheim und Euler[3] angegebenen Methode, wonach das bei der Reduktion der Molybdänsäure mit Jodwasserstoff in salzsaurer Lösung freiwerdende Jod bestimmt wird, gearbeitet worden. Indessen gab dieses Verfahren meist weniger gute Resultate, vermutlich, da beim Vertreiben der Salpetersäure mit Schwefelsäure eine teilweise Reduktion der Molybdänsäure nur schwer zu vermeiden ist. Der Schwefel wurde nach Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung als Baryumsulfat bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalien wurden Arsen und Molybdän durch verdünnte Schwefelsäure heifs als Sulfide gefällt, das Filtrat verdampft und das Alkali als Sulfat zur Wägung gebracht; Salze, welche nur teilweise geschwefelt waren, wurden vorher mit Ammoniumsulfid versetzt. Das Wasser wurde durch Trocknen der Substanz im Luftbade bei 105° bis zur Gewichtskonstanz aus dem Verlust bestimmt.

Salz I war durch Einwirkung von 2 Mol. Molybdäntrisulfid auf 1 Mol. Natriumsulfarsenat, Salz II nach dem Salicylsäureverfahren bereitet worden.

I. 1) 0.1140 g Substanz lieferten 0.3105 g $BaSO_4$ = 37.40 % S.
2) 0.3491 g „ „ 0.0960 g As_2S_5 = 13.31 % As.
3) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 17.87 % Mo.
4) 0.2359 g Substanz lieferten 0.0548 g Na_2SO_4 = 7.53 % Na.
5) 0.2534 g Substanz verloren beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 0.0582 g an Gewicht = 22.96 % H_2O.

II. 1) 0.1409 g Substanz lieferten 0.3892 g $BaSO_4$ = 37.95 % S.
2) 0.1861 g „ „ 0.0520 g As_2S_5 = 13.52 % As.
3) 0.1861 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0419 g an Gewicht = 22,52 % H_2O.

---

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* (1893) **32**, 45.
[2] *Zeitschr. anorg. Chem.* **13**, 106.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2064.

Berechnet für $As_2S_7(MoS_3)_2Na_4.14H_2O$:		Gefunden: I.	II.
As	13.61 %	13.31	13.52 %
Mo	17.42 „	17.87	— „
S	37.75 „	37.40	37.95 „
Na	8.34 „	7.53	— „
H_2O	22.88 „	22.96	22.52 „
	100.00 %		

Das Salz bildet glänzende, dunkelgranatrote, sechsseitig prismatische, derbe Krystalle von rhombischem Habitus; sie sind sehr flächenarm, meist sind nur das Prisma, ein Pinakoïd und Basis, seltener noch ein Doma ausgebildet. In trockenem Zustand ist das Salz ziemlich beständig, doch zersetzt es sich allmählich und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Es verwittert nicht an der Luft, ist auch nicht hygroskopisch, löst sich aber sehr leicht in Wasser mit dunkelroter Farbe. Sein Krystallwasser verliert das Salz vollständig bei 105°. Verdünnte Mineralsäuren fällen aus der Lösung des Salzes unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein rotbraunes Sulfid, von dessen Natur weiter unten bei Besprechung der Konstitution der Verbindungen die Rede sein wird. Essigsäure bringt keinen Niederschlag hervor; nach längerem Stehen erstarrt die essigsaure Lösung gallertartig. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich das Salz folgendermafsen: Baryumchlorid verursacht zunächst keine Fällung, beim Kochen entsteht nach einiger Zeit ein roter Niederschlag. Silbernitrat erzeugt eine dunkelrote Fällung, unlöslich in Ammoniak und Ammoniumsulfid. Kupfersulfat giebt einen dunkelrotbraunen, Quecksilberchlorid einen dunkelroten, Zinksulfat einen rotbraunen in Ammoniak löslichen Niederschlag. Manganosalze bringen auch in konz. Lösung keine Fällung hervor. Kobaltnitrat erzeugt einen braunen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird und sich weder im Überschufs des Sulfarsenmolybdänats, noch in Ammoniak oder in Ammoniumsulfid löst. Nickelsulfat fällt rotbraun. Mit Ferrosulfat entsteht zunächst keine Fällung, nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag.

Wie es nach den Untersuchungen von Friedheim[1] für die Bildung einiger Arsenmolybdänate, z. B. des Ammoniumsalzes

OH
$OAsOMoO_3NH_4$ gleichgültig ist, ob man auf Monoammoniumarsenat
OH

[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* **6**, 27.

Molybdänsäure, oder auf Monoammoniummolybdänat Arsensäure einwirken läfst, so entsteht das beschriebene Sulfarsensulfomolybdänat auch bei der Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Natriumsulfomolybdänat. Zur Darstellung des Salzes auf diese Weise trägt man in eine Lösung von 2 Mol. Natriumsulfomolybdänat, welches durch Auflösen von Molybdäntrisulfid in Natriumsulfid bereitet wird, 1 Mol. Arsenpentasulfid unter Erwärmen langsam ein und kocht zuletzt einige Zeit. Aus der von dem ausgeschiedenen amorphen Niederschlag abfiltrierten Lösung krystallisiert die Verbindung dann in feinen roten Nadeln.

Analyse.

1) 0.1530 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0351 g an Gewicht = 22.94 % H_2O.
2) Dieselbe Substanz lieferte 0.0368 g Na_2SO_4 = 7.79 % Na.
3) 0.1214 g Substanz lieferten 0.3338 g $BaSO_4$ = 37.73 % S.

Berechnet für $As_2S_7(MoS_3)_2Na_4.14H_2O$:		Gefunden:
Na	8.34 %	7.79 %
S	37.75 „	37.73 „
H_2O	22.88 „	22.94 „

Verbindung **$As_2S_5.2MoS_3.2K_2S.8H_2O$**, wahrscheinlich **Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat**, $As_2S_7(MoS_3)_2K_4.8H_2O$.

Die Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Kaliumsulfarsenat verläuft in der oben beim Natriumsulfarsenat beschriebenen Weise. Auch hier lösen sich 2 Mol. Molybdäntrisulfid nicht vollständig in 1 Mol. Sulfarsenat selbst bei längerem Kochen, und es scheidet sich dabei ein brauner Niederschlag in erheblicher Menge ab. Das Filtrat liefert beim Verdunsten das Kaliumsalz in feinen, roten Nadeln, aber vermischt mit amorphem, rotem Pulver. Man trennt es von diesem durch Behandeln mit eiskaltem Wasser, wie beim Natriumsalz angegeben.

Zur Darstellung des Salzes eignet sich am besten das beim Natriumsalz beschriebene Salicylsäureverfahren.

Das Salz bildet sich ferner, wie das Natriumsalz, bei der Einwirkung von Arsenpentasulfid (1 Mol.) auf Kaliumsulfomolybdänat (2 Mol.).

Die Verbindung krystallisiert in feinen Nadeln von analogen Formen wie das Natriumsalz. In feuchtem Zustande ist das Salz lebhaft rot, trocken dunkelrot, und zeigt infolge der feinnadeligen

Ausbildung starken Seidenglanz; gepulvert ist es schön ziegelrot. Das Salz ist nicht hygroskopisch. In Wasser ist es äufserst leicht mit dunkelroter Farbe löslich, in Alkohol ist es unlöslich. Gegen Reagentien verhält sich das Salz wie das Natriumsalz.

Analysen.

Salz I war durch Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Kaliumsulfarsenat, Salz II nach dem Salicylverfahren, Salz III durch Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Kaliumsulfomolybdänat dargestellt worden.

I. 1) 0.2105 g Substanz lieferten 0.062 g As_2S_5 = 14.25 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.05 ccm $^1/_{10}$-nom. Jodlösung = 18.47 % Mo.
3) 0.1895 g Substanz lieferten 0.538 g $BaSO_4$ = 38.89 % S.
4) 0.251 g „ „ 0.0804 g K_2SO_4 = 14.34 % K.
5) 0.3176 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0434 g an Gewicht = 13.66 % H_2O.

II. 1) 0.1954 g Substanz lieferten 0.0586 g As_2S_5 = 14.48 % As.
2) 0.1864 g „ „ 0.530 g $BaSO_4$ = 39.04 % S.
3) 0.258 g „ „ 0.0821 g K_2SO_4 = 14.26 % K.
4) 0.258 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0361 g an Gewicht = 13.99 % H_2O.

III. 1) 0.2912 g Substanz lieferten 0.0847 g As_2S_5 = 14.05 % As.
2) 0.2333 g „ „ 0.6690 g $BaSO_4$ = 39.28 % S.
3) 0.2019 g „ „ 0.0629 g K_2SO_4 = 13.95 % K.
4) 0.2019 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0274 g an Gewicht = 13.76 % H_2O.

	Berechnet für $As_2S_7(MoS_3)_2K_4.8H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
As	14.18 %	14.25	14.48	14.05 %
Mo	18.15 „	18.47	—	— „
S	39.32 „	38.89	39.04	39.28 „
K	14.74 „	14.34	14.26	13.95 „
H_2O	13.61 „	13.66	13.99	13.76 „
	100.00 %			

Verbindung $As_2S_5.2MoS_3.2(NH_4)_2S.5H_2O$, wahrscheinlich **Ammoniumpyrosulfarsensulfomolybdänat**, $As_2S_7(MS_3)_2(NH_4)_4.5H_2O$.

Dieses Salz bildet sich bei längerem Erwärmen von 2 Mol. Molybdäntrisulfid mit einer Lösung von 1 Mol. Ammoniumsulfarsenat im Wasserbade. Da sich hierbei auch sauere Salze bilden, die in der betreffenden Lösung erheblich löslich sind, so sind die aus der Reaktionsflüssigkeit auskrystallisierenden Nadeln nicht rein

zu erhalten. Sie können auch durch Umkrystallisation nicht völlig gereinigt werden, da nicht nur beim Erwärmen der wässerigen Lösung, sondern auch schon, wenn man sie an der Luft stehen läfst, beständig Ammoniak und Schwefelwasserstoff unter Zersetzung des Salzes sich verflüchtigen. Das umkrystallisierte Salz löst sich deshalb nur trübe in Wasser und man findet bei der Analyse einen für ein Ammoniumpyrosulfarsensulfomolybdänat viel zu niedrigen Gehalt an Ammoniak, während Arsen, Molybdän und Schwefel annähernd im Verhältnis eines solchen Salzes stehen. In ziemlich reinem Zustand wurde das Salz erhalten durch Vermischen einer konz. Lösung von 1 Mol. Ammoniumpyrosulfarsenat (dargestellt durch Auflösen von Arsenpentasulfid in Ammoniumsulfid) mit einer solchen von 2 Mol. Ammoniumsulfomolybdänat und durch allmählichen Zusatz von 4 Mol. Salicylsäure zu dieser Flüssigkeit unter Erwärmen. Der dabei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff sich ausscheidende amorphe, braune Niederschlag wurde abfiltriert, und zum Filtrat so lange Alkohol hinzugefügt, als sich ein roter, feinnadeliger Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt und bis zur Entfernung des Ammoniumsalicylates mit Alkohol gewaschen, dann in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit einigen Tropfen Ammoniumsulfid im Wasserbade erwärmt und soviel Alkohol hinzugefügt, dafs sie eben noch klar blieb. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem dicken, scharlachroten Brei, der sich unter dem Mikroskop als aus einheitlichen, sehr feinen, schön ausgebildeten Nadeln bestehend erwies. Das Salz wurde dann abgesaugt und über Kaliumhydroxyd in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet. So dargestellt, löste es sich klar in Wasser, zeigte indessen immer noch einen zu niedrigen Gehalt an Ammoniak. Aussehen und chemisches Verhalten des Salzes sind denen der Kaliumverbindung vollständig gleich; nur verliert es beim Liegen an der Luft Ammoniak und ist dann in Wasser nicht mehr ganz löslich.

Analysen.

I. 1) 0.2152 g Substanz lieferten 0.0733 g As_2S_5 = 16.48 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.75 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 21.19 % Mo.
3) 0.1386 g Substanz lieferten 0.452 g $BaSO_4$ = 45.41 % S.
4) 0.1694 g Substanz verbrauchten 6.45 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 6.85 % NH_4.
5) 0.2428 g Substanz verbrauchten 9.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 6.74 % NH_4.

II. 1) 0.3482 g Substanz lieferten 0.1218 g As_2S_5 = 16.92 % As.
2) 0.1764 g „ „ 0.5852 g $BaSO_4$ = 45.54 % S.
3) 0.3482 g Substanz verbrauchten 13.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 6.92 % NH_4.
4) 0.4276 g Substanz verbrauchten 16.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 6.99 % NH_4.

	Berechnet für $As_2S_7(MoS_3)_2(NH_4)_4.5H_2O$:	Gefunden: I.		II.		
As	16.30 %	16.48	—	16.92	—	%
Mo	20.87 „	21.19	—	—	—	„
S	45.22 „	45.41	—	45.55	—	„
NH_4	7.83 „	6.85	6.74	6.92	6.99	„
H_2O	9.78 „	10.05 (aus d. Diff.)		—	—	„
	100.00 %					

Verbindung **$As_2S_5.2MoS_3.2BaS.14H_2O$**, wahrscheinlich **Baryumpyrosulfarsensulfomolybdänat**, $As_2S_7(MoS_3)_2Ba_2.14H_2O$.

In einer Lösung von 2 Mol. Baryumsulfomolybdänat löst sich in der Wärme 1 Mol. Arsenpentasulfid unter Abscheidung einer geringen Menge eines schwarzen Niederschlages. Dampft man das Filtrat ein, so erstarrt es beim Erkalten zu einer dicken Gallerte. Um diese zur Krystallisation zu bringen, wurde sie längere Zeit in einer Kältemischung auf -15^0 abgekühlt, wobei sie dünnflüssig wurde. Allmählich schieden sich dann feine rote Nadeln, gemengt mit rotem amorphen Pulver, aus. Um die Nadeln von diesem Pulver, welches — vermutlich ein sauereres Sulfarsensulfomolybdänat — in der Lösung derselben löslich, in Wasser unlöslich ist, möglichst zu befreien, wurde das Gemenge getrocknet, fein zerrieben und mit Eiswasser behandelt; dabei blieb eine grofse Menge des roten Pulvers ungelöst zurück. Es gelang indessen nicht, die beiden Salze auf diese Weise ganz zu trennen; selbst nach dreimaliger Wiederholung der obigen Operation lösten sich die Nadeln nicht klar in Wasser. Das Salz erleidet auch bei dem häufigen Umkrystallisieren eine teilweise Zersetzung: Es scheidet sich Schwefel ab und zwischen den dunkeln Nadeln zeigen sich unter dem Mikroskop auch hellgelbe. Um die Zusammensetzung wenigstens annähernd zu bestimmen, wurde ein Salz analysiert, das zweimal umkrystallisiert, in Wasser aber nicht ganz klar löslich war. Es zeigte sich, dafs ein den beschriebenen Alkalisalzen analoges Baryumsalz vorlag, in dem aber, wie wegen der Anwesenheit sauerer Salze zu erwarten, der Gehalt an Baryum etwas zu niedrig war.

Das Salz durch Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Baryumsulfarsenat darzustellen, war nicht möglich, da sich nach den Untersuchungen von Nilson[1] beim Auflösen von Arsenpentasulfid in Baryumsulfhydrat ein Doppelsalz von Baryumsulfarsenit mit Baryumsulfarsenat unter Schwefelabscheidung bildet.

Das Baryumpyrosulfarsensulfomolybdänat bildet feine rote Nadeln. Es ist in Wasser zwar äufserst leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Es verhält sich auch im übrigen wie die beschriebenen Alkalisalze.

Analyse.

1) 0.3017 g Substanz lieferten 0.1140 g As_2S_5 = 11.76 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 14.73 % Mo.
3) 0.306 g Substanz lieferten 0.7140 g $BaSO_4$ = 32.17 % S.
4) 0.3017 g „ „ 0.0944 g $BaSO_4$ = 18.39 % Ba.
5) 0.4692 g „ „ 0.1462 g $BaSO_4$ = 18.32 % Ba.
6) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0931 g an Gewicht = 19.84 % H_2O.
7) 0.306 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0608 g an Gewicht = 19.88 % H_2O.

	Berechnet	Gefunden: I.	II.
für $As_2S_7(MoS_3)_2Ba_2.14H_2O$:			
As	11.68 %	11.76	— %
Mo	14.95 „	14.73	— „
S	32.40 „	32.17	— „
Ba	21.34 „	18.32	18.39 „
H_2O	19.63 „	19.84	19.88 „
	100.00 %		

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das Verhältnis:

As : Mo : S : Ba = 2.04 : 2 : 13.14 : 1.75.

Die, wie erwähnt, bei der Reinigung der beschriebenen Salze sich abscheidenden roten, amorphen, in Wasser unlöslichen, in der Lösung des betreffenden Pyrosulfarsensulfomolybdänates löslichen Körper erwiesen sich bei der qualitativen Prüfung als aus Arsen, Molybdän, Schwefel und Alkali bestehend. Bei der Analyse von einigen davon ergab sich indessen, dafs ihnen keine einfache Zusammensetzung zukam; es lagen wohl Gemische verschiedener Salze vor. So zeigte ein Natriumsalz das Verhältnis As : Mo : S :

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **14**, 50.

$Na : H_2O = 2.22 : 3.2 : 14.66 : 2 : 6.24$, was annähernd der Formel $As_2S_5.3MoS_3.Na_2S.6H_2O$ (vielleicht $= 2AsS_3Na.3MoS_3.6H_2O$) entspricht. In einem Baryumsalz verhielten sich $As : Mo : S : Ba = 1.49 : 2.3 : 12.3 : 1$.

War hiernach auch die Existenz an Molybdäntrisulfid reicherer, den Arsenmolybdänsäureverbindungen, von welchen das an Molybdänsäure reichste bekanntlich auf 1 Mol. Arsensäure 12 Mol. Molybdänsäure enthält, entsprechender Sulfosalze wahrscheinlich, so führten doch diesbezügliche Versuche zu keinem sicheren Ergebnis. Es gelang nicht, weder durch sehr langes Kochen, noch auch durch Erhitzen unter Druck mehr Molybdäntrisulfid in Sulfarsenat aufzulösen, als auf 1 Mol. Arsenpentasulfid 3 Mol. Molybdäntrisulfid, und immer erhält man dabei ein Salz der obigen Reihe. Diese Salze selbst nahmen auch bei langem Kochen kein Molybdäntrisulfid mehr auf. Aus den sich bei diesen Versuchen, wie angegeben, ausscheidenden amorphen, roten bis braunschwarzen Niederschlägen konnten wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser keine einheitlichen Salze isoliert werden.

Dagegen war es möglich, durch Einwirkung von Säuren auf die Pyrosulfarsensulfomolybdänate Metasulfarsensulfomolybdänate darzustellen, welche den von Friedheim beobachteten Arsenmolybdänaten der Formel $As_2O_5.2MoO_3.Me_2O$[1] entsprechen.

Natriummetasulfarsensulfomolybdänat, $AsS_3(MoS_3)Na.6H_2O$.

Fügt man zu einer Lösung von Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat die zur Überführung in Metasalz nötige Menge Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird es vollständig zersetzt: das gesamte Molybdän wird als Trisulfid abgeschieden und das beinahe farblose Filtrat enthält nur Sulfarsenat. Schwache Säuren, wie Essigsäure, Salicylsäure verursachen keine Abscheidung von Molybdäntrisulfid; wird die Lösung auf dem Wasserbad verdampft, so gelatiniert sie; Alkohol fällt aus ihr ein rotes, amorphes Pulver, dessen Analyse aber zu keiner einfachen Formel führte. Zerreibt man jedoch Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat (1 Mol.) mit weniger als der berechneten Menge (2 Mol.) Salicylsäure (am besten mit $1^1/_2$ Mol.) unter Zusatz von Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade auf 40—50°, so entsteht eine klare Lösung, aus welcher Alkohol einen ziegelroten Niederschlag fällt. Dieser Niederschlag

[1] Me = K, Na, NH_4.

wurde zunächst mit verdünntem Alkohol und schliefslich mit möglichst kaltem Wasser bis zur Entfernung des Natriumsalicylats und des unzersetzten Pyrosalzes gewaschen. Es hinterblieb ein amorphes, ziegelrotes, nach dem Trocknen an der Luft dunkelrotes Pulver, welches sich als Natriummetasulfarsensulfomolybdänat erwies. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Natronlauge und Ammoniak.

Analysen.

I. 1) 0.3467 g Substanz lieferten 0.1124 g As_2S_5 = 15.59 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.05 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 19.54 % Mo.
3) 0.1444 g Substanz lieferten 0.4066 g $BaSO_4$ = 38.66 % S.
4) 0.2056 g „ „ 0.0249 g Na_2SO_4 = 3.92 % Na.
5) 0.1444 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0314 g an Gewicht = 21.74 % H_2O.

II. 1) 0.252 g Substanz lieferten 0.0796 g As_2S_5 = 15.29 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 5.15 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 19.62 % Mo.
3) 0.2402 g Substanz lieferten 0.6762 g $BaSO_4$ = 38.65 % S.
4) 0.3265 g „ „ 0.0405 g Na_2SO_4 = 4.01 % Na.
5) 0.2402 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0519 g an Gewicht = 21.61 % H_2O.

	Berechnet für $AsS_3(MoS_3)Na.6H_2O$:	Gefunden: I.	II.
As	15.17 %	15.59	15.29 %
Mo	19.44 „	19.54	19.62 „
S	38.86 „	38.66	38.65 „
Na	4.66 „	3.92	4.01 „
H_2O	21.87 „	21.74	21.61 „
	100.00 %	99.45	99.18 %

Kaliummetasulfarsensulfomolybdänat, $AsS_3(MoS_3)K.4H_2O$.

Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von $1^1/_2$ Mol. Salicylsäure auf 1 Mol. Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat, indem man wie beim Natriumsalz verfährt, als ziegelrotes, lufttrocken dunkelrotes, amorphes Pulver.

Analyse.

1) 0.2254 g Substanz lieferten 0.0728 g As_2S_5 = 15.62 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 20.87 % Mo.
3) 0.1416 g Substanz lieferten 0.419 g $BaSO_4$ = 40.63 % S.

4) 0.1430 g Substanz lieferten 0.0232 g K_2SO_4 = 7.27 % K.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0214 g an Gewicht = 14.96 % H_2O.

Berechnet für $AsS_3(MoS_3)K.4H_2O$:		Gefunden:
As	15.82 %	15.62 %
Mo	20.25 „	20.87 „
S	40.51 „	40.63 „
K	8.23 „	7.27 „
H_2O	15.19 „	14.96 „
	100.00 %	99.35 %

II. Schwefel und Sauerstoff enthaltende Salze.

Salze, welche neben Schwefel auch Sauerstoff enthalten, durch Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Sulfoxyarsenate darzustellen, gelang nicht. Molybdäntrisulfid löst sich in tertiärem Natriummonosulfoxyarsenat[1] gar nicht, in tertiärem Natriumdisulfoxyarsenat[1] nur wenig; die in letzterem Fall sich schliefslich ausscheidenden rotgelben Nadeln konnten nicht vollständig gereinigt werden.

Dagegen liefsen sich durch Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Sulfoxymolybdänate den beschriebenen beiden Reihen durchaus geschwefelter Salze entsprechende Sauerstoff und Schwefel enthaltende Verbindungen darstellen.

Es war auch schon früher bei der Darstellung des Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänats, wobei ein Oxysulfid enthaltendes Molybdäntrisulfid verwendet worden war, beobachtet worden, dafs aus der Mutterlauge dieses Salzes gelbe Nadeln auskrystallisierten, für welche die Analyse eine der Formel $As_2Mo_2S_{10}O_3K_4$ — also einem Salz vom Typus der ersten Reihe mit Ersatz von drei Atomen Schwefel durch Sauerstoff — entsprechende Zusammensetzung ergeben hatte. Es war sonach wahrscheinlich, dafs der Sauerstoff an das Molybdän gebunden war.

Da es nicht leicht ist, Sulfoxymolybdänate in gröfserer Menge rein darzustellen, wurden die teils durch Kochen von Ammoniumsulfomolybdänat mit Alkalien, teils durch Lösen von Molybdäntrisulfid in Alkalien oder von Molybdänsäure in Sulfhydraten entstehenden Lösungen derselben benutzt.

---

[1] Dargestellt nach den von R. F. Weinland und O. Rumpf angegebenen Methoden (*Zeitschr. anorg. Chem.* **14**, 42).

Verbindung $As_2Mo_2S_{10}O_3K_4.6H_2O$, wahrscheinlich **Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4.6H_2O$.

Zu einer Lösung von 2 Mol. Molybdäntrisulfid in 4 Mol. Kaliumhydroxyd wurde nach und nach 1 Mol. Arsenpentasulfid unter Erwärmen hinzugefügt und einige Zeit gekocht; dabei löste sich dieses vollständig auf; etwas Schwefel, der sich abschied, wurde abfiltriert. Aus der stark konz. Flüssigkeit krystallisierten beim Erkalten zunächst rote Nadeln, welche sich als Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat erwiesen. Die Mutterlauge erstarrte zu einer krystallinischen Masse von sammetähnlicher Oberfläche; durch Umkrystallisieren derselben wurden feine gelbe Nadeln von Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat erhalten.

Dasselbe Salz bildet sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Arsenpentasulfid auf eine Lösung von 2 Mol. Molybdänsäure in 4 Mol. Kaliumsulfhydrat. Trägt man Molybdänsäure in eine Lösung von Kaliumsulfhydrat ein, so entweicht etwas Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit färbt sich infolge der Reduktion einer kleinen Menge von Molybdänsäure grün; bei weiterem Zusatz der Molybdänsäure läfst die Entwickelung von Schwefelwasserstoff nach und die zuletzt zugesetzten Anteile lösen sich ruhig auf. In der dunkelgelbroten Flüssigkeit löst sich das Arsenpentasulfid in der Wärme leicht und vollkommen auf. Aus der konz. Lösung scheidet sich beim Erkalten zunächst ein gelbes Pulver ab, welches ein Metasulfarsensulfoxymolybdänat vorstellt (seine Beschreibung siehe unten). Aus der davon getrennten Mutterlauge krystallisiert das Pyrosulfarsensulfoxymolybdänat und wird durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt.

Analysen.

Salz I war durch Einwirkung einer Lösung von Molybdäntrisulfid in Kaliumhydroxyd, Salz II durch diejenige einer solchen von Molybdänsäure in Kaliumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid dargestellt worden.

I. 1) 0.3800 g Substanz lieferten 0.1213 g As_2S_5 = 15.44 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.45 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 18.82 % Mo.
3) 0.1741 g Substanz lieferten 0.4264 g $BaSO_4$ = 32.86 % S.
4) 0.2467 g „ „ 0.5909 g $BaSO_4$ = 32.88 % S.
5) 0.2487 g „ „ 0.0894 g K_2SO_4 = 16.08 % K.
6) 0.3800 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0433 g an Gewicht = 11.12 % H_2O.
7) 0.2467 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0276 g an Gewicht = 11.18 % H_2O.

II. 1) 0.3253 g Substanz lieferten 0.1018 g As_2S_5 = 15.14 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.65 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 19.62 % Mo.
3) 0.2219 g Substanz lieferten 0.5257 g $BaSO_4$ = 32.52 % S.
4) 0.2290 g „ „ 0.0810 g K_2SO_4 = 15.86 % K.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0260 g an Gewicht = 11.35 % H_2O.
6) 0.3253 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0369 g an Gewicht = 11.65 % H_2O.

Berechnet für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4.6H_2O$:		Gefunden: I.		II.	
As	15.40 %	15.44	—	15.14 %	
Mo	19.71 „	18.82	—	19.62 „	
S	32.85 „	32.86	32.88	32.52 „	
O	4.93 „	5.62	(aus d. Diff.)	5.21 „	(aus d. Diff.)
K	16.02 „	16.08	—	15.86 „	
H_2O	11.09 „	11.18	11.12	11.65 „	
	100.00 %	100.00		100.00 %	

Das Salz bildet gelbe, feine, sechseitige, glänzende Nadeln mit gerader Abstumpfung. Es ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung sofort einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag. Auf Zusatz von Essigsäure bleibt die Lösung klar, färbt sich jedoch nach kurzer Zeit dunkelrot, was für Sulfoxymolybdänate charakteristisch ist. Mit Erdalkalisalzen entstehen keine Niederschläge. Mangan-, Ferro-, Kobalt- und Nickelsalze rufen zunächst keine Veränderung hervor, nach einiger Zeit entstehen schwarzbraune, flockige Niederschläge. Silbernitrat fällt schwarzbraun, Kupfersulfat rotbraun; beide Niederschläge sind unlöslich in Ammoniak. Auf Zusatz von wenig Zinksulfat bleibt die Lösung klar, ein Überschufs erzeugt einen schmutzig gelbroten Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich, in Kalilauge löslich ist.

Die Bildung desselben Salzes, aber mit anderem Wassergehalt, wurde beobachtet, als eine Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfomolybdänat — dargestellt durch Erwärmen von Ammoniumsulfomolybdänat mit Kaliumsulfid — mit 1 Mol. Dikaliumarsenat längere Zeit gekocht wurde. Dabei ging die dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in Gelbrot über, was anzeigt, dafs ein Teil des Schwefels vom Molybdän zum Arsen, der Sauerstoff umgekehrt gewandert war. Zugleich schied sich ein brauner, amorpher Niederschlag ab. Aus

dem konz. Filtrat krystallisierte zunächst ein farbloses Salz, Natriummolybdänat, und dann gelbe Nadeln, welche nach mehrmaliger Umkrystallisation eine der Formel $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4 . 10H_2O$ entsprechende Zusammensetzung zeigten.

Analysen.

I. 1) 0.3450 g Substanz lieferten 0.1012 g As_2S_5 = 14.19 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.55 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 18.23 % Mo.
3) Dieselbe Substanz lieferte 0.1144 g K_2SO_4 = 14.85 % K.
4) 0.2692 g Substanz lieferten 0.5972 g $BaSO_4$ = 30.46 % S.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0468 g an Gewicht = 17.38 % H_2O.
6) 0.3450 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0596 g an Gewicht = 17.26 % H_2O.

II. 1) 0.2290 g einer anderen Darstellung lieferten 0.0666 g As_2S_5 = 14.04 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 17.61 % Mo.
3) 0.2000 g Substanz lieferten 0.443 g $BaSO_4$ = 30.41 % S.

	Berechnet für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4.10H_2O$:	Gefunden: I.		II.
As	14.34 %	14.19	—	14.04 %
Mo	18.36 „	18.23	—	17.61 „
S	30.59 „	30.46	—	30.41 „
O	4.59 „	4.89 (aus d. Diff.)		— „
K	14.91 „	14.85	—	— „
H_2O	17.21 „	17.38	17.26	— „
	100.00 %	100.00 %		

Verbindung **$As_2Mo_2S_{10}O_3Na_4.15H_2O$**, wahrscheinlich **Natriumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Na_4.15H_2O$.

2 Mol. Ammoniumsulfomolybdänat wurden mit 4 Mol. Natriumhydroxyd bis zur Entfernung des Ammoniumsulfids gekocht, in die gelbrote Flüssigkeit nach und nach 1 Mol. Arsenpentasulfid eingetragen und bis zu dessen vollständiger Lösung gekocht; es setzte sich hierbei ein amorphes, gelbbraunes Pulver ab. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich zunächst ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver ab, das sich als ein Metasulfarsensulfoxymolybdänat erwies. Die Mutterlauge erstarrte beim Verdunsten an der Luft zu einem dichten Gemenge feiner, gelber Nadeln, die so oft umkrystalli-

siert wurden, bis sie sich klar in kaltem Wasser lösten. Sie zeigten dann obige Zusammensetzung.

Wie das Kaliumsalz wurde auch dieses Salz durch Einwirkung von Arsenpentasulfid (1 Mol.) auf eine Lösung von Molybdänsäure (2 Mol.) in Kaliumsulfhydrat (4 Mol.) erhalten. Auch hierbei bildete sich das Salz der Metareihe in beträchtlicher Menge.

Da die Verbindung in Wasser sehr leicht löslich ist, war es schwer, sie ganz rein zu erhalten.

Aussehen und Verhalten des Salzes gegen Reagentien entsprechen vollständig denen des Kaliumsalzes.

Analysen.

Salz I war durch Einwirkung einer Lösung von Ammoniumsulfowolframat in Natriumhydroxydlösung, Salz II durch diejenige einer solchen von Molybdänsäure in Natriumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid dargestellt worden.

I. 1) 0.3857 g Substanz lieferten 0.1114 g As_2S_5 = 13.97 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 16.43 % Mo.
3) 0.3582 g Substanz lieferten 0.7950 g $BaSO_4$ = 30.47 % S.
4) 0.3740 g „ „ 0.1026 g Na_2SO_4 = 8.89 % Na.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0950 g an Gewicht = 25.40 % H_2O.

II. 1) 0.3518 g Substanz lieferten 0.0995 g As_2S_5 = 13.69 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.05 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 16.51 % Mo.
3) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0874 g an Gewicht = 24.84 % H_2O.
4) 0.3992 g Substanz lieferten 0.8688 g $BaSO_4$ = 29.88 % S.

	Berechnet für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Na_4.15H_2O$:	Gefunden: I.		II.
As	13.99 %	13.97	—	13.69 %
Mo	17.91 „	16.43	—	16.51 „
S	29.85 „	30.47	—	29.88 „
O	4.48 „	4.84 (aus d. Diff.)		— „
Na	8.58 „	8.89	—	— „
H_2O	25.19 „	25.40	25.33	24.84 „
	100.00 %	100.00 %		

Verbindung **$As_2Mo_2S_{10}O_3Mg_2.16H_2O$**, wahrscheinlich **Magnesiumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Mg_2.16H_2O$.

Dieses Salz läfst sich nach den beim Natriumsalz beschriebenen Methoden darstellen.

2 Mol. Ammoniumsulfomolybdänat wurden mit 2 Mol. Magnesiumoxyd bis zur Entfernung des Ammoniumsulfids gekocht, in der entstandenen Lösung von Sulfoxymolybdänat 1 Mol. Arsenpentasulfid gelöst, die Flüssigkeit filtriert und konzentriert. Es schied sich zunächst wieder ein gelbes Pulver ab; aus der Mutterlauge krystallisierte das Salz in gelben Nadeln.

Aus einer durch Kochen von 1 Mol. Arsenpentasulfid mit einer Lösung von 2 Mol. Molybdänsäure in 2 Mol. Magnesiumsulfhydrat entstehenden Lösung scheidet sich zuerst wiederum eine nicht unbedeutende Menge des Salzes der Metareihe als gelbes mikrokrystallinisches Pulver aus; die konz. Mutterlauge erstarrt zu einem Haufwerk feiner gelber Nadeln des Pyrosalzes. Sie müssen mehrmals umkrystallisiert werden.

Das Salz bildet feine gelbe Nadeln; es ist in Wasser sehr leicht löslich und verhält sich auch im übrigen wie die beschriebenen Alkalisalze.

Analysen.

Salz I war auf dem ersten, Salz II auf dem zweiten der beschriebenen Wege dargestellt worden.

I. 1) 0.2285 g Substanz lieferten 0.0624 g As_2S_5 = 13.21 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 18.06 % Mo.
3) 0.3968 g Substanz lieferten 0.1098 g As_2S_5 = 13.39 % As.
4) 0.1688 g „ „ 0.3700 g $BaSO_4$ = 30.09 % S.
5) 0.2682 g „ „ 0.060 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.87 % Mg.
6) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0741 g an Gewicht = 27.66 % H_2O.
7) 0.2285 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0633 g an Gewicht = 27.70 % H_2O.

II. 1) 0.2927 g Substanz lieferten 0.0824 g As_2S_5 = 13.62 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 5.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 17.71 % Mo.
3) 0.2590 g Substanz lieferten 0.5656 g $BaSO_4$ = 29.98 % S
4) 0.2927 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0802 g an Gewicht = 27.40 % H_2O.

	Berechnet	Gefunden:		
für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Mg_2.16H_2O$:		I.		II.
As	14.34 %	13.39	13.21	13.62 %
Mo	18.36 „	18.06	—	17.71 „
S	30.50 „	30.09	—	29.98 „
O	4.59 „	5.89 (aus d. Diff.)		— „
Mg	4.59 „	4.87	—	— „
H_2O	27 53 „	27.70	27.66	27.40 „
	100.00 %	100.00 %		

Verbindung $As_2Mo_2S_{10}O_3Ba_2.12H_2O$, wahrscheinlich **Baryumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Ba_2.12H_2O$.

2 Mol. Molybdänsäure lösen sich in 2 Mol. Baryumsulfhydrat unter Abscheidung von grauem, pulverförmigem Baryummolybdänat zu einer dunkelgelbroten Flüssigkeit, von welcher 1 Mol. Arsenpentasulfid beim Erwärmen leicht aufgenommen wird. Nach dem Konzentrieren krystallisieren gelbe Nadeln, gemengt mit gelbem Pulver. Um die Salze zu trennen, behandelt man das getrocknete Gemenge mit kaltem Wasser, wobei das gelbe Pulver gröfstenteils ungelöst zurückbleibt. Die aus dem eingedampften Filtrat sich abscheidenden Nadeln werden so oft umkrystallisiert, bis sie sich in kaltem Wasser klar lösen.

Das Salz bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Analyse.

1) 0.2314 g Substanz lieferten 0.0598 g As_2S_5 = 12.46 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 3.85 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 15.97 % Mo.
3) Dieselbe Substanz lieferte 0.0848 g $BaSO_4$ = 21.55 % Ba.
4) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0431 g an Gewicht = 18.62 % H_2O.
5) 0.1922 g Substanz lieferten 0.3685 g $BaSO_4$ = 26.33 % S.

	Berechnet für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Ba_2.12H_2O$:	Gefunden:
As	12.50 %	12.46 %
Mo	16.00 „	15.97 „
S	26.66 „	26.33 „
O	4.00 „	5.07 „ (aus d. Diff.)
Ba	22.84 „	21.55 „
H_2O	18.00 „	18.62 „
	100.00 %	100.00 %

Kaliummetasulfarsensulfoxymolybdänat, $AsS_3(MoO_2S)K.2^1/_2H_2O$.

Dieses Salz ist, wie oben beim Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat erwähnt wurde, das erste Ausscheidungsprodukt der Lösung von 1 Mol. Arsenpentasulfid in einer solchen von 2 Mol. Molybdänsäure in 4 Mol. Kaliumsulfhydrat. Das zuerst schwefelgelbe Salz wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren schön orangerot; dabei verändert es sich auch etwas in seiner Zusammensetzung: Im ursprünglichen Salz verhielt sich As : S = 1 : 3.51, im orangegelben wie 1 : 3.76. Doch kann das Salz nicht beliebig oft um-

krystallisiert werden, da sich aus der Lösung schliefslich ein schmutzig-rotbrauner Körper abscheidet, während die Mutterlauge grün wird. Die Verbindung konnte daher auch nicht in ganz reinem Zustand erhalten werden.

Das Salz bildet, wie schon erwähnt, ein feines orangerotes Pulver, welches unter dem Mikroskop bei starker Vergröfserung sich als aus würfelähnlichen Kryställchen bestehend erweist. Es löst sich etwas in kaltem Wasser, leicht in heifsem, mit gelber Farbe. Aus der heifsen verdünnten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz nicht wieder ab, diese erstarrt vielmehr zu einer gallertartigen Masse; aus konzentrierteren Lösungen erhält man das Salz immer in der Form des mikrokrystallinischen Pulvers. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung einen rotgelben, flockigen Niederschlag; das Filtrat ist frei von Arsen und Molybdän. Essigsäure fällt nicht; auch wird die gelbe Farbe der Lösung dadurch nicht verändert. Das Verhalten der Lösung gegen Metallsalze ist auffallend: Während Magnesium-, Mangan- und Zinksalze keine Fällung bewirken, entstehen auch in verdünnter Lösung auf Zusatz von Ammonium-, Baryum-, Strontium- und Kalksalzen sofort gelbe, amorphe Niederschläge, die in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber in viel heifsem Wasser lösen und beim Erkalten wieder abscheiden. Fügt man zur Lösung des Salzes wenig Ferro-, Kobalt- oder Nickelsalz, so entsteht kein Niederschlag, setzt man einen Überschufs der genannten Salze hinzu, so bilden sich nach einiger Zeit schmutziggelbe Fällungen. Wenig Silber- oder Kupfersalz erzeugt einen schmutziggelben, bezw. braunroten, ein Überschufs davon einen schwarzbraunen Niederschlag.

Erhitzt man das Salz im Röhrchen, so verflüchtigt sich Schwefeldioxyd. Diese Zersetzung findet, wenn auch langsam, schon beim Erhitzen auf Temperaturen, welche wenig über 100° liegen, statt, so dafs zur Bestimmung des Wassergehaltes bei 90° getrocknet werden mufste; bei höherer Temperatur tritt keine Gewichtskonstanz ein.

Analyse.

1) 0.2368 g Substanz lieferten 0.0912 g As_2S_5 = 18.63 % As.
2) 0.3305 g „ „ 0.1276 g As_2S_5 = 18.68 % As.
3) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 22.96 % Mo.

4) 0.2437 g Substanz lieferten 0.5310 g $BaSO_4$ = 29.91 % S.
5) 0.3123 g „ „ 0.0643 g K_2SO_4 = 9.22 % K.
6) 0.2036 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0231 g an Gewicht = 11.34 % H_2O.

Berechnet für $AsS_3(MoO_2S)K.2^1/_2H_2O$:		Gefunden:	
As	18.07 %	18.68	18.63 %
Mo	23.13 „	22.96	— „
S	30.85 „	29.91	— „
O	7.71 „	7.89	(aus d. Diff.) „
K	9.40 „	9.22	— „
H_2O	10.84 „	11.34	— „
	100.00 %	100.00 %	

Natriummetasulfarsensulfoxymolybdänat, $AsS_3(MoO_2S)Na.5H_2O$.

Dieses Salz bildet sich wie die Kaliumverbindung. Es ist frisch abgeschieden citronengelb, wird aber durch mehrmaliges Umkrystallisieren rotgelb. Unter dem Mikroskop zeigt es Würfelform. Es ist in kaltem Wasser wenig, doch reichlicher löslich als das Kaliumsalz; in heifsem Wasser ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Die Lösung zeigt die beim Kaliumsalz angeführten Reaktionen.

Analyse.

1) 0.2678 g Substanz lieferten 0.0966 g As_2S_5 = 17.45 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 5.95 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 21.33 % Mo.
3) 0.1585 g Substanz lieferten 0.3240 g $BaSO_4$ = 27.06 % S.
4) 0.2042 g „ „ 0.0352 g Na_2SO_4 = 5.58 % Na
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0427 g an Gewicht = 20.91 % H_2O.

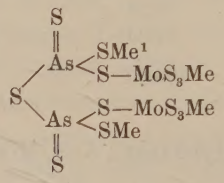
Berechnet für $AsS_3(MoO_2S)Na.5H_2O$:		Gefunden:	
As	16.89 %	17.45 %	
Mo	21.62 „	21.33 „	
S	28.83 „	27.06 „	
O	7.21 „	7.67 „	(aus d. Diff.)
Na	5.18 „	5.58 „	
H_2O	20.27 „	20.91 „	
	100.00 %	100.00 %	

Es verhalten sich demnach: As : Mo : S : O : Na : H_2O = 1.05 : 1 : 3.8 : 2.16 : 1.09 : 5.22.

Die Konstitution der beschriebenen Verbindungen wird man als derjenigen der sauerstoffhaltigen Arsenmolybdänate entsprechend ansehen können.

Für die ganz geschwefelten Pyrosulfarsensulfomolybdänate giebt es zwei Möglichkeiten, sie können als komplexe Salze (Formel I) oder als Doppelsalze von Metasulfarsenat mit Pyrosulfomolybdänat (Formel II) aufgefafst werden:

I.



II.

$2AsS_3Me.Mo_2S_7Me_2$.

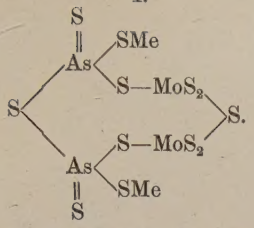
Die komplexe Natur der Salze wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs sie durch Einwirkung von Salicylsäure glatt in zweifellos komplexe Salze übergehen, nämlich in die Metasulfarsensulfomolybdänate $AsS_3(MoS_3)Me$. Die Nichtfällbarkeit der Salze durch Essigsäure — Sulfarsenate werden davon sogleich, Sulfomolybdänate nicht gefällt — ist kein Beweis für ihre Komplexität, da Sulfarsenate durch Zusatz von nur wenig Sulfomolybdänat ihre Fällbarkeit durch Essigsäure verlieren. Ob das durch Mineralsäuren aus den Salzen gefällte Sulfid das komplexe Sulfosäureanhydrid oder nur ein Gemenge von Arsenpentasulfid (1 Mol.) mit Molybdäntrisulfid (2 Mol.) — die Analyse des aus dem Kaliumsalz gefällten Sulfids ergab As : Mo = 1 : 1.01 — darstellt, konnte nicht entschieden werden. Die Löslichkeit des Arsenpentasulfids in Ammoniak und die Unlöslichkeit des Molybdäntrisulfids darin kann nicht zur Trennung verwendet werden, da in dem eventuell entstehenden Sulfarsenat das Molybdäntrisulfid sich lösen würde. Thatsächlich löst sich das Sulfid leicht in Ammoniak.

Die oben als Metasulfarsensulfomolybdänate bezeichneten, aus den Pyrosalzen durch Austritt von 1 Mol. Metallmonosulfid (unter der Einwirkung der Salicylsäure) entstehenden Salze der Zusammensetzung $AsMoS_6Me$ müssen komplex sein und es fragt sich nur, ob das Metall bei ihnen an das Arsen (Formel I) oder an das Molybdän (Formel II) gebunden ist:

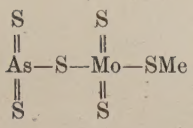
---

[1] Me = K, Na, NH_4.

I.



II.



Da Friedheim für die entsprechenden Arsenmolybdänate die

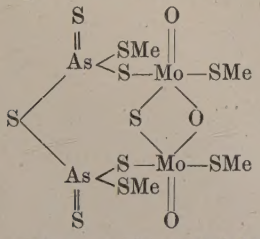
OH

durch die Formel $OAsOMoO_3Me$ ausgedrückte Konstitution nach-

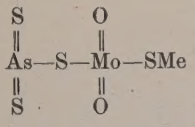
OH

gewiesen hat, ist es, so lange bei den geschwefelten Salzen nichts dem widersprechendes festzustellen ist, wahrscheinlich, dafs auch bei diesen letzteren das Metall an das Molybdän gebunden ist, und dafs ihnen die Formel II zukommt.

Bei den sauerstoffhaltigen Salzen ist zunächst die Frage zu entscheiden, ob der Sauerstoff nur an das Arsen oder nur an das Molybdän oder an beide zugleich gebunden ist. Da die Salze bei der Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Sulfoxymolybdänate und nicht bei der von Molybdäntrisulfid auf Sulfoxyarsenate entstehen — bei der Bildung des Kaliumsalzes aus Kaliumarsenat und Kaliumsulfomolybdänat zeigte die Veränderung der Farbe das Wandern des Schwefels vom Molybdän zum Arsen an (siehe S. 19) — ist es höchst wahrscheinlich, dafs der gesamte Sauerstoff am Molybdän haftet. Dies wird auch durch das Verhalten der Salze, wenigstens der der Pyroreihe, in wässeriger Lösung gegen Essigsäure bestätigt: Sie werden durch diese dunkelrot gefärbt, eine Reaktion, welche den Sulfoxymolybdänaten eigen ist. Vorläufig ergeben sich demnach unter der wahrscheinlichen Annahme, dafs wir es auch beim Pyrosalz mit einem komplexen Salz zu thun haben, für die Körper die folgenden Formeln:



Pyrosulfarsensulfoxymolybdänat.



Metasulfarsensulfoxymolybdänat.

Laboratorium für angewandte Chemie der kgl. Universität München.